

Tartu Ülikool  
Humanitaarteaduste ja kunstide valdkond  
Ajaloo ja arheoloogia instituut  
Arheoloogia osakond

Sander Jegorov  
NARVA JÕE ALAMJOOKSU ALA SAVIDE JA KIVIAEGSE  
KERAAMIKA MINERALOOGILINE JA KEEMILINE ANALÜÜS  
(SEM-EDS, XRD)  
Bakalaureusetöö

Juhendajad: prof Aivar Kriiska  
PhD Peeter Somelar

Tartu 2020

## Sisukord

Sissejuhatus.....	3
1. Uurimispiirkond.....	5
1.1. Juhatuses.....	5
1.2. Geoloogiline taust.....	6
1.3. Arheoloogiline taust.....	7
1.3.1. Lühüülevaade asustusloost.....	7
1.3.2. Narva jõe alamjooksu piirkonna kiviaegne keraamika.....	8
2. Narva piirkonna loodusliku savi mineraloogiline ning kiviaegse keraamika savimassi ja šamoti keemiline analüüs.....	12
2.1. Eesti savidesse.....	12
2.2. Narva jõe alamjooksu piirkonna savide uuring.....	14
2.3. Narva jõe alamjooksu piirkonna kiviaegse keraamika savimaatriksi ja šamoti võrdlus.....	22
3. Arutelu.....	29
4. Kokkuvõte.....	32
Kasutatud kirjandus.....	34
Summary.....	37

## Sissejuhatus

Käesoleva bakalaureusetöö raames korraldatud uuringu keskmes on Narva jõe alamjooksu ala kiviaegse keraamika savimassi ja vormimismassi lisandina esineva šamoti ning sealsete looduslike savide mineraloogilise ja keemilise koostise analüüs. Töö eesmärgiks on: 1) uurida Narva jõe alamjooksu piirkonnast leitud looduslike savide mineraloogilist koostist ja kuidas on mineraalid savides temperatuuri kasvuga muutunud ning 2) saada Narva jõe alamjooksu ala kiviaegse keraamika šamoti ja savimassi keemilist koostist eraldi uurides teada, kas keraamika ja šamott (tõenäoliselt sekundaarkasutusega keraamika) on tehtud kohapeal või toodud sinna mujalt. Teema valisin nii huvist keraamika kui ka arheoloogias kasutatavate loodusteaduslike meetodite vastu.

Narva jõe alamjooksu piirkonnast leitud looduslike savide uurimiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD). Saviproovidest tehti kettad, mida põletati muhvelahjus ühtlaselt 600–1200 °C juures. XRD-ga mõõdeti saviketaste mineraloogilist koostist, millega sai kindlaks teha mineraloogilised muutused eri temperatuuride juures. Teiseks kasutati skanneerivat elektronmikroskoopi (SEM). SEM-i analüüsid tehti Narva jõe alamjooksu piirkonna kiviaegsetest asulakohtadest leitud narva-, kamm- ja nöörikeramika kildudest. Savinõukildudes määrati savimassi ja šamoti keemiline koostis, et saada teada, kas need on sarnased või erinevad. Analooogne töö, mille osaks on ka mõned Narva kandist pärit savinõukillud, on tehtud küll Holmqvist jt (2018) poolt, aga kuna selles oli fookuses ainult nöörikeramika uuringud SEM-iga, siis käesolev bakalaureusetöö võiks lisada uusi teadmisi ka teiste kiviaegsete keramikatuüpide osas.

Bakalaureusetöös keskendutakse kiviaegsele keramikale, täpsemalt narva-, kamm- ja nöörikeramikale. Põhjuseks on šamoti leidumine nendes keramikatuüpides. Valim hõlmab kolme savinõukildu igast eelmainitud keramikatuübist.

Uurimisaines pärineb Narva piirkonnast, mis on Eestis suhteliselt hästi uuritud nii geoloogilises kui arheoloogilises võtmes. Selgitatud on nii selle jääajajärgse looduse ajalugu (Lepland et al. 1996; Rosentau et al. 2013; Ryabchuk et al. 2019) kui ka

kiviaegse asustuse kujunemist ja arengut (Kriiska 1999; Kriiska et al. 2015; Kriiska et al. 2016; Kriiska et al. 2018).

Narva jõe alamjooksu ala on olnud korduvalt uurimise all, mille tulemusena on olemas küllalt põhjalikud käsitlused kõikide savinõutüüpide kohta ja alusteadmised keraamika valmistamiseks kasutatud savide ning laiemalt valmistamisprotsessi kohta (nt. Kriiska, Rummi 1996; Kriiska 1996; 2008; Kriiska et al. 2017b).

Senistest uuringutest pakuvad XRD analüüsi osas võrdlusmaterjali Volli Kalmu (1996) artikkel Narva piirkonna kiviaja keraamika ja Kalm et al. (1997) publikatsioon laiemalt Eesti kiviaegse keraamika mineraloogilise analüüsi tulemustest. Šamoti puhul on SEM analüüsi peamiseks võrdlusmomendiks Holmqvist et al. (2018) uurimus Baltoskandia nöörikeramikast.

Töö jaguneb neljaks peatükiks. Esimene peatükk algab uurimispiirkonna tausta avamise ja selle kirjeldamisega. Annan ülevaate Narva jõe alamjooksu piirkonna geoloogilisest ja arheoloogilisest taustast. Teine peatükk algab sissejuhatusega Eesti savidesse, pärast mida kirjeldan XRD proovide ettevalmistamist ja analüüsin saviproovide tulemusi. Samas peatükis kirjeldan ka kiviaegse keraamika SEM analüüsides läbi viimist ja tulemusi. XRD-ga uuritud looduslikel saviproovidel jälgin mineraloogilisi muutusi ja SEM-iga analüüsitud kiviaegse keraamika puhul võrdlen savimaatriksi ja šamoti keemilist koostist. Kolmandaks peatükiks on arutelu, kus tõlgendan tulemusi ja arutlen võimalike interpretatsioonide üle ning neljandaks ja viimaseks peatükiks on kokkuvõte.

Bakalaureusetöö valmis tänu mitmele inimesele, kes kõik mängisid suurt rolli töö teostamisel. Olen tänulik oma juhendajale Aivar Kriiskale, kes andis käesolevale tekstile suuna ja mõtte ning aitas mitmete küsimustega ja kaasjuhendajale Peeter Somelarile SEM-i kasutamise, juhendamise ning mitmete geoloogiaga seotud asjade selgeks tegemise eest. Lisaks tänan ka XRD proovide tegemise eest vaneminsener Jaan Aruküla Tartu Ülikooli Geoloogiaosakonnast.

# 1. Uurimispiirkond

## 1.1. Juhatuseks

Narva jõe alamjooksu piirkond on osa Soome lahe kaguosas paiknevast Narva–Lauga klindilahest, mis ulatub Kirde-Eesti piirilt Ingerimaale (joonis 1). Nime on klindilaht saanud kahe jõe, Narva ja Lauga järgi. Esimene, kes võttis Narva–Lauga klindilahe mõiste kasutusele, oli August Tammekann (Ryabchuk et al. 2019, 730). Tegemist on rannikulise madalmaaga, kus on toimunud aeglane isostaatiline maa kerkimine ning veetaseme muutus vahelduvate järve (Balti jääpaisjärv ja Antsülüsjärv) ja mere (Joldiameri ja Litoriinameri) staadiumitega (Rosentau et al. 2013, 912). Muistset lahte piirab klindiplateau, mis on kaetud Kvaternaari setetega (samas 2013, 914). Narva–Lauga alal kujunesid pärast Balti jääpaisjärve taandumist head tingimused akumul eerivate rannikuliste protsesside jaoks nagu meretaseme kõikumine, tasane rannikunõlv ja suur kogus setteid (Lepland et al. 1996, 346).



Joonis 1. Narva–Lauga piirkond Eesti ja Venemaa piiril. Aluskaart: D-maps.com; töötlus: Sander Jegorov.

## 1.2. Geoloogiline taust

Narva–Lauga muinaslahte piirav klint koosneb aluskorra kivimist, milleks on Kambriumi ja Ordoviitsiumi liivakivid. Kambriumi ja Ordoviitsiumi liivakivide all lasuvad Ediacara settelised kivimid, mille all omakorda kristalne aluskord kaldega lõunasse või kagusse (Ryabchuk et al. 2019, 728). Aluskorra kivimi peal lasuvad Kvaternaari setted, mille paksus on kohati 10–12 m (Lepland et al. 1996, 319). Jääaja järgsed setted koosnevad väga peenest või peenest liivast, mis on lõunapoolses klindilahe osas umbes 2–3 m paksused (samas, 321). Kvaternaari stratigraafilises järjestuses ülemises osas on esindatud Hilispleistotseeni ja Holotseeni setted, mis on kujunenud liustikulistes, liustikujõelistes, liustikujärvelistes, järvelistes ja merelistes tingimustes (Ryabchuk et al. 2019, 730). Klindi juures on tuvastatud hilisliustikulisi varvitud saviseid ja homogeenseid, mudaseid ja saviseid setted (Lepland et al. 1996, 321).

Narva–Lauga jõgede vahelisel alal on aja jooksul moodustunud mitmeid märkimisväärseid rannamoodustisi. Rannikumoodustiste tekkimiseks on vajalik kokkupuude transgresseeriva või regresseeriva rannajoonega, eriti seal, kus setetel on tugev sissevool litoraaliveendisse (Lepland et al. 1996, 324). Eesti poolses osas on suurimaks Riigiküla (geoloogilises kirjanduses nimetatud ka Sininõmme) rannamoodustis. Riigiküla maasäär hakkas kujunema umbes samal ajal, kui toimus Antsülüsjärve transgressioon (Lepland et al. 1996, 346). Loodesuunaliste lainete liikumisest vastu klinti pudenes maha setteid, mis hakkasid moodustama maasäärt (samas, 326).

Samasugune nähtus on tõenäoliselt toimunud ka Kudruküla (geoloogilises kirjanduses ka Narva-Jõesuu) rannamoodustisega. See maasäär on piirkonnas teine suurem rannamoodustis, mis asub Kudruküla oja ja Narva-Jõesuu vahelisel alal, kulgedes kirde–kagu-suunaliselt, ehk tänapäeva rannajoonega paralleelselt. Suurem osa rannamoodustisest asub Venemaa pool, mille alla jäävad näiteks Kuradimäed ja Kurgalovi platoo (Lepland et al. 1996, 331). Kudruküla maasäär on 25 km pikk ning on suurim rannamoodustis Narva–Lauga klindilahe alal (Ryabchuk et al. 2019, 730). Asukoht ja kõrgus merepinnast osutavad selle väljakujunemisele Riigiküla maasäärest hiljem, kuigi tõenäoliselt hakkas see siiski tekkima juba enne Litoriinamerd (Lepland

et al. 1996, 332, 349). Tõenäoliselt oli Kudruküla maasääre tekke viis eooliline, mida näitab paralleelsete luidete esinemine, mis võivad moodustada progradeerivaid rannikuid rohkete setetega (samas, 333). Litoriinamere transgressiooni maksimum ulatus Narva jõe alamjooksul umbes 10 m ü.m.p (Rosentau et al. 2013, 914; Ryabchuk et al. 2019, 742). Selle tõttu kujunes laguun nii Kudruküla kui ka Riigiküla maasääre taha. Litoriinamere regressiivses faasis jäid mõlemad paleolaguunid kuivaks ja Riigiküla omaaegse rannamoodustise juurde murdis sāngi Tõrvajõgi ning Kudruküla rannamoodustise juurde Kudruküla oja (Lepland et al. 1996, 347).

### **1.3. Arheoloogiline taust**

#### **1.3.1. Lühiülevaade asustusloost**

Narva–Lauga klindilahe alal on kiviaega uuritud juba umbes 100 aastat nii Eesti kui ka Vene poolel. Nii nagu mujalgi Eestis, algas ka seal arheoloogiline uurimistöö juhuleidude kogumise ja kirjeldamisega. Esimestes kiviaegsetes leiu- ja asulakohtadel (Siivertsis ja Lommis) teostati kaevamisi Narva kandis 1930.–1940. aastatel (Kriiska et al. 2016, 102). Siit alates keskendutakse Riigiküla asulatele, kust pärinevad käesolevas bakalaureusetöös analüüsitud kiviaegse keraamika katked. Uus uurimise ajajärk algas 1950. aastatel, mille eesotsas olid Nina Gurina, kes kaevas Riigiküla I, II ja III asulakohta 1951–1953 ning Lembit Jaanits, kes kaevas Riigiküla III asulakohta 1958. aastal (Kriiska 1999, 173). Järgmised suuremad uuringud algasid Riigikülas 1990. aastatel Aivar Kriiska juhatusel, mille käigus leiti rohkelt uusi asulakohti ja teostati väljakaevamisi neljal asulakohal (samas, 173). 2006.–2007. aastatel kaevati Riigiküla II asulakohta (Kriiska, Rappu 2008), kust on leitud bakalaureusetöös kasutatud kammkeraamika killud. Narva keraamika killud pärinevad 2019. aastal Riigiküla VI asulakohas toimunud väljakaevamistelt. Riigiküla VI asulakoht on avastatud 1994. aastal ja kaevatud veel 2007.–2008. aastatel (Kriiska et al. 2017b, 66). Kiviaja uuringud jätkuvad Narva jõe alamjooksu piirkonnas ka tänapäevalgi nii probleem- kui ka päästekaevamistena. 2018. aastal toimunud päästekaevamiste tulemusena leiti teetööde käigus Narva jõe läänekaldalt Vasa asulakoht (Kriiska et al. 2019), kust pärinevad bakalaureusetöös kasutatud nörkeraamika savinõukillud.

Vanimad asustusjäljed on pärit Riigiküla maasäärelt, mis kuuluvad Narva kultuuri ajajärku (Kriiska 1999, 174). Litorinamere transgressiooniga tekkinud laguun pakkus küllap häid tingimusi inimasustuse kujunemiseks (Rosentau et al. 2013, 928). Narva kultuuri aegne leiumaterjal on suhteliselt vähese varieeruvusega, suurema osa sellest moodustavad savinõukillud (Kriiska et al. 2016, 107). Mere taandudes rannast eemale jäänud aladele enam elupaiku ei rajatud (Rosentau et al. 2013, 929). Järelikult ei pakkunud Riigiküla maasäärel valitsevad keskkonnatingimused enam vajalikke elamistingimusi.

Kammkeraamika kultuuri perioodil hakati Riigiküla maasääre lähedal asustama Narva jõe äärseid kaldaid (Kriiska 1999, 178). Muutus toimus jällegi mere taandudes, mille tõttu hakati elupaiku rajama Kudruküla maasäärele (samas, 180).

Viimane kiviaja asustusjark Riigiküla maasäärel on seotud nõorkeraamika kultuuriga. Tõenäoliselt võeti asustuse valikul arvesse põllumajanduseks sobivaid vajadusi (Kriiska 1999, 181). Nõorkeraamika kultuuriga tulnud põllumajanduse osakaalu suurenemine on tõlgendatud söe kontsentratsiooni kasvust Leekovasoo setetes, mis võiks osutada metsade mahavõtmisele ümbruses (Rosentau et al. 2013, 929).

### **1.3.2. Narva jõe alamjooksu piirkonna kiviaegne keraamika**

Narva jõe alamjooksu ala kiviaegses keraamikas eristatakse viit tüüpi: narva keraamika, tüüpiline kammkeraamika, hiline kammkeraamika, nõorkeraamika ja varane tekstiilkeraamika (Kriiska 1996, 373). Tüüpilist ja hilist kammkeraamikat tänapäeval vahel ka enam ei eristata, käsitledes seda ühise nimetusega – kammkeraamika. Tõenäoliselt on suur osa savinõudest tehtud varvitud liustikulistest savidest, mida leidub mitmes kohas Narva jõe alamjooksu piirkonnas ja mis olid kergesti kättesaadavad (samas, 374). Sealsed keraamika valmistamiseks kasutatud savid on olnud väga rauarikkad, millele osutab narva keraamika 6,7% FeO ja tüüpilise kammkeraamika 7,8% FeO keskmine koostis (samas, 377). Iseloomulik on ka väga väike keskmine savimineraalide ja samas kõrge kvartsi sisaldus (Kalm 1997 et al, 28). Seda näitavad ka käesoleva uurimistöö tulemused – looduslike savide proovides on kvartsi sisaldus enamasti üle 40%. Eesti savide mineraloogiline koostis peaks



koosnema peamiselt kvartsist, päevakivist, biotiidist ja illiidist ning vähemal määral amfiboolidest, hematiidist, kloriit-vermikuliidist, smektiidist, kaltsiidist ja apatiidist (Kalm 1996, 385). Enamik eelnevalt nimetatud mineraalidest peaksid olema ka Narva–Lauga ala kvaternaarse tetele savidele omased (samas, 390).

Vanimat savinõude tüüpi eristatakse Eestis narva (või Narva tüüpi) keraamikana, mille kasutamine on dateeritud vahemikku 5200–3900 eKr (Kriiska et al. 2017b, 55). Analoogne keraamika (mille järgi eristatakse ka Narva kultuuri) oli kasutuses Eestist ja Ingerimaalt Lõuna-Leeduni ja Põhja-Valgeveneni (samas, 54, fig. 1). Narva tüüpi savinõude funktsiooniks on pakutud nii hoiustamist kui ka toiduvalmistamist (samas, 54). Savinõud on tehtud kitsastest savilintidest, mille paksus on sageli 1–2 cm. Savilintide ühenduskohad on peamiselt U-tüüpi (samas, 58). Teistele kiviaegsetele keraamikatüüpidele on omased peamiselt N-tüüpi ühenduspinnaga linnid (Kriiska 1996, 380). Linttehnika on olnud maailmas laialdaselt kasutusel, veel läheminevikus tehti näiteks savinõusid sel viisil Jukataani poolsaarel Kesk-Ameerikas (Shepard 1970, 57), mis osutab tehnika efektiivsusele. Linttehnika võimaldab hoida ühtlast seinapaksust, tänu millele on võimalik kasutada vähem plastilist savi (samas, 59). Ornamendina esineb kammivajutusi, sälke, õõnsusi ja sooni (Kriiska et al. 2017b, 59). Narva tüüpi savinõude põletustemperatuur oli üle 700 °C (Kriiska 1996, 382; Kriiska et al. 2017b, 61).

Kammkeraamika on Eestis dateeritud vahemikku 3900–1800 eKr (Kriiska et al. 2017a, 14). Savi vormimismassi on lisatud kivi purdu, mis segati saviga (Kriiska 1996, 374; Kriiska 1999, 179). Nõud on suured, paksude seintega, koonilised ja ümarapõhjalised. Dekoratsioonidena esineb enamasti kammornamenti ja lohke (Kriiska 1999, 179). Kammkeraamika on ka valmistatud linttehnikas nagu narva keraamikagi. Lintide laiused on peamiselt vahemikus 3–5 cm (Kriiska 1996, 380). Tüüpilisel kammkeraamikal on põletustemperatuuriks määratud kuskil 900 °C (samas, 382). Volli Kalmu töös on välja toodud, et kammkeraamika põletustemperatuur pidi olema kindlasti kõrgem kui 800 °C, kuna kaltsiit oli savinõukildude savimassist kadunud. Samas põletustemperatuur ei saanud minna üle 1080–1100 °C, kuna amfiboolid ja biotiit olid savimassis olemas, mille sulamistemperatuurid on vahemikus 1080–1140 °C ja 1100–1200 °C (Kalm 1996, 393). Ka Shepard väidab, et

suurim maaahjus saavutatud temperatuur oli 962 °C ning sellest suuremat kuumust olnud võimalik saavutada (Shepard 1970, 83).

Nöörkeraamika levis Põhja-Euroopas umbes 2800–2000 eKr vahemikus (Kriiska et al. 2016, 105) jõudes põhjas välja tänapäeva Lõuna-Soome, Lõuna- ja Ida-Rootsi ning Eestini (Holmqvist et al. 2018, 77). Nöörkeraamika savi vormimismassis esineb rohkelt šamotti ja vähemal määral liiva (Korkeakoski-Väisänen 1993, 15), kuid domineerivaks lisandiks on orgaanika. Paljud savinõud olid põletatud redutseerivas keskkonnas (Holmqvist et al. 2018, 78).

Kõige olulisem protsess keraamika valmistamisel on olnud põletamine. Keraamika põletusviisid on olnud erinevad, kuid üheks levinuimaks võib tuua protsessi läbiviimise maaahjus, mis võimaldab hoida ühtlast kuumust (Shepard 1970, 75). Põletamisel on kolm faasi: dehüdratsioon, oksüdatsioon ja klaasistumine. Need ei toimu kõik järjest, vaid samal ajal, kui üks veel kestab, võib teine alata (samal, 20). Dehüdratsiooni juures savimineraalid kaotavad vett, mille tagajärjel kaob plastilisus ja tõuseb poorsus. Oksüdatsioonil oksüdeeruvad raua- ja süsinikuühendid. Kui süsinikurikas aine pole oksüdatsiooni käigus eemaldatud, siis toimub klaasistumiseni, mille puhul gaasid ei saa savist väljuda. Selle tulemusena muutub savi seest mustaks ja poorseks (Shepard 1970, 21). Savi värvus peale põletamist ei näita, mis temperatuurini seda kuumutati, vaid kui palju õhku savi sai põletamise ajal. Nimelt punakaspruun värvus tekib põlemisel õhuga keskkonnas ja hallikas õhuvabas keskkonnas (Kalm 1996, 388). Seda arvestades, on värvus põletamistemperatuuri määramisel sekundaarne. Värvuse abil on võimalik aga määrata, kas savinõud on põletatud hapnikurikkas keskkonnas või mitte (Kalm et al. 1997, 30).

Savi vormimismassi lisand on mitteplastiline materjal, mis peaks mõjutama kokkutõmbumist ja purunemist põletamise ning kuivamise ajal (Herbert, Smith 2010, 4). Vormimismassi lisandina on kasutatud piirkonniti väga erinevaid materjale, kuid Eestile on omased liiv, taimejäänused, teokarbipurd, kivipurd, ja šamott (Shepard 1970, 156; Kriiska 1996, 374). Vormimismassi lisandi valik on olnud olulise tähtsusega, kuna eri materjalid reageerivad kuumusele erinevalt – osad on stabiilsed, aga teised muutuvad põletamisel. Need muutused võivad negatiivselt mõjutada savinõud ja põhjustada defekte (Shepard 1970, 27).

Narva jõe alamjooksu alal leiduva kiviaegse keraamika puhul paistavad oma vormimismassisisalduse poolest välja 3 tüüpi, mille sees on täheldatud šamotti. Nendeks on narva-, kamm- ja nõorkeraamika. Šamott on purustatud keraamiline materjal, mida on lisatud savile, et muuta selle töödeldavust ja põletusomadusi (Herbert, Smith 2010, 4). Tegemist on vanade savinõudega või põlenud saviga, mida lisati nõud vormides märjale savimassile (samas, 5). Šamoti saab ära tunda visuaalsel vaatlusel, kuid sel viisil ei saa kindlalt öelda, kas tegu on purustatud savinõukilluga või rohkem kuumust saanud savitükiga. Kui šamotis on näha kivipurdu, siis on tõenäoliselt tegemist purustatud keraamika tükkidega (Kriiska 2008, 194). Siiski kõige usaldusväärsem viis on petrograafiline analüüs, (Herbert, Smith 2010, 8) kuna šamotti on võimalik segi ajada looduslikus savis leiduvate klompidega, mis võivad isegi õhikult vaadates tunduda šamotina (samas, 4). On arvatud, et šamott võis kanda sotsiaalset või sümboolset tähendust (Kriiska 1996, 377; Kriiska 2008, 201; Holmqvist et al. 2018, 89). Võimalik, et teisest kogukonnast pärit inimesed tõid kaasa enda valmistatud savinõud, mis tehti šamotiks (Holmqvist et al. 2018, 89). Tegemist võis olla savinõude valmistamise traditsioonidega, mis olid seotud toonaste uskumustega (Kriiska 2008, 201). Tänapäevaste eksperimentide järgi osutus parimaks peene šamotitegemise viisiks Korkeakoski-Väisäneni katsete põhjal kõigepealt savinõukildude märjakstegemine ja seejärel nende hõõrumine kivi abil (Korkeakoski-Väisänen 1993, 16).

## **2. Narva piirkonna loodusliku savi mineraloogiline ning kiviaegse keraamika savimassi ja šamoti keemiline analüüs**

### **2.1. Eesti savidesse**

Saviks peetakse üldjuhul peeneteralisi looduslikke materjale/setendeid, mille osakeste suurus on alla 2 µm ja mis omavad vee olemasolul plastilisi omadusi ja kivistuvad kuivamisel (Kleesment, Sinisalu 2002). Selline looduslik materjal sisaldab tüüpiliselt lisaks savimineraalidele ka teisi peeneteralisi mineraale nagu näiteks kvarts, päevakivid, karbonaadid, erinevad raua oksiidid ja/või hüdroksiidid (Velde 1995). Savi võib kirjeldada ka kui savimineraalide gruppi, mille näol on tegemist alumosilikaatidega, millel on sarnane koostis ja struktuur näiteks nagu kaoliniit, illiit, illiit-smektiit, smektiit, kloriit ja vermikuliit (Parker, Rae 1998). Savis leiduvate mineraalide keemiline koostis, kihiline struktuur ja väike terasuurus annavad savile tüüpilised füüsikalised omadused nagu plastilisus ja võime kivistuda kuivamisel (Velde 1995). Need kaks omadust võimaldavad savidest vormida soovitud esemeid (Pirrus, Tallinn 1993a, 40–41) nagu näiteks savinõusid. Savi muutub plastiliseks siis, kui veemolekulid adsorbeeritakse saviosakeste pinnale, liites pindpinevusjõududega savi osakesed hästi rullitavaks ja vormitavaks plastiliseks massiks (Pirrus, Tallinn 1993a, 41).

Geoloogilisele ehitusele tuginedes, esinevad Eestis Ediacara, Paleosoikumi ja Kvaternaari savid. Kõige laiemalt levinud tüübiks on Kvaternaarisavid, mis on jääjärvedesse ladestunud (viir)savid (Kriiska 2008, 191). Viirsavid on esinevad peamiselt maapinna lähedal (Pirrus, Tallinn 1993b, 107), mille tõttu on nende kättesaadavus üsna hõlbus. Tegemist on põhiliselt illiidist koosnevate kergsulavate savidega, mille sulamistemperatuur jääb 1200 °C juurde (Kriiska 2008, 191). Viirsavide kerge kättesaadavuse ja laia levikuala tõttu on neid keraamika valmistamisel kasutatud läbi aegade, kuigi savide kvaliteet ei pruugi olla hea ebaühtlase keemilise koostise tõttu (Kriiska 2008, 192).

Kvaliteetset madala sulamistemperatuuriga savi on võimalik leida vaid Lõuna-Eestist Devoni kihtidest, mille üheks põhileiukohaks on Joosu (Tallinn et al. 1970, 739). Tulekindlad savid asuvad läätsedena Devoni liivakivide piirkonnas (Öpik 1929, 10). Tegemist on hallide või punakashallide kaoliniidirikaste savidega (kaoliniidi sisaldus umbes 20–30%, mis sulavad umbes 1350–1480 °C temperatuurivahemikus (Kriiska 2008, 190). Devoni savide tekkimispõhjuseks on olnud kas aeglane settimine või ümber settimine delta-alluviaalses või rannikumadalike keskkonnas (Tallinn et al. 1970, 740). Endise Pulsti karjamõisa aladelt on leitud valgesavi, mis on kvaliteedilt ja sulamistemperatuurilt sarnane Joosu savile – 1340 °C (Öpik 1929, 5). Neid savisid ei ole teadaolevalt esiajaloolisel ajal keraamika valmistamiseks kasutatud.

Eesti põhjarannikul esineb merelise tekkega, põhiliselt illiidist ja kloriidist koosnevaid Alam-Kambriumi nn sinisavisid, mida kasutatakse tänapäeval Kundas tsemendi tootmiseks ja on tarvitatud neoliitikumis savinõude valmistamisel (Kriiska 2008, 190). Sinisaviks nimetatakse Eesti põhjarannikul ja Venemaal Leningradi oblastis avanevat savilasundit (Pirrus 1973, 646), mille levila on umbes 1 000 000 km<sup>2</sup> suurune (samas, 647). Peamiseks lasundiks on Kambriumi savilasund, mille paksuseks on umbes 50–70 m (Pirrus, Tallinn 1993b, 106). Sinisavina käsitletakse terviklikku ja kindlapiirilist, iseloomulikke kivistisi sisaldavat geoloogilist keha, mis Eesti ja Vene alal vastab stratigraafilisele üksusele nimega Lontova kihistu (Pirrus 1973, 647). Sinisavide hulka arvestatakse ka Lükati kihistu alumist savirikast osa, kuid põhiosa moodustab Lontova kihistu, mis on ühtlane ja mida on võimalik hästi kaevandada (Pirrus, Tallinn 1993b, 106). Sinisavi on põhiliselt jälgitav puuraukudes, kuid maapinnale ulatub vaid kitsa ribana Kunda paekalda jalamil ja Leningradi oblasti põhjaosas Kvaternaari setetega kaetud vööndis (Pirrus 1973, 648). Eesti sinisavilasund moodustab üldisest levikualast kaugele läände ulatuva keele, mille põhjapiir ühtib Soome lahe rannajoonega, aga levikut lõuna poole takistab aluskorraline kerkeala Valmiera-Petseri joonel (samas, 648). Sinisavi teke on seotud Eelkambriumi laminariitsavide ja teiste selleaegsete settekehade uhtumisproduktidega. Seda kinnitab sinisavi ja laminariitsavi mineraloogilise koostise sarnasus (Pirrus 1973, 650). Eesti põhjarannikul esineb ammendamatud kambriumi sinisavi varusid, mille kaevandamine on kerge kättesaadavuse tõttu üsna hõlbus (Pirrus, Tallinn 1993c, 155). Sinisavi värvus on kohati väga erinev, kuid üleüldiste tendentsidena võib välja tuua rohekaid, violetikashalle, pruunikaid või isegi punakaspruune ja siniseid toone (Pirrus

1973, 646). Rohelise värvuse põhjuseks võib olla kroomisisaldus või tugevroheline hüdrosilikaatne mineraal glaukoniit (samas, 646). Sinisavi kannatab temperatuuri 1200–1290 °C mistõttu on see kergsulav (Kriiska 2008, 190). Savid on rikastatud lubiainega, mis annab keraamikale heleda värvitooni ja annab muid omadusi (Pirrus, Tallinn 1993b, 108). Sinisavi peeneimas fraktsioonis leidub erinevaid mineraalirühmi nagu hüdrovilgud, kaoliniit, kloriidid, hematiit jt., mis viitab savikomponendi klastogeensele tekkeviisile ehk tema formeerumisele mandrilt kantud peene mehaanilise hõljumi settimise teel (Pirrus 1973, 650). Pinnakattesavide põhikomponendiks on madalat sulamistäppi ja kitsast paakumisintervalli põhjustav hüdrovilk, mida saadavad vastandlikud kloriidi ja kaoliniidilisandid (Pirrus, Tallinn 1993b, 108). Sinisavi pole keraamatööstuseks eriti kvaliteetne, kuna hüdrovilgud annavad liiga lühikese paakumisintervalli, nimelt 100–150 °C (Pirrus 1973, 652).

## **2.2. Narva jõe alamjooksu piirkonna savide uuring**

Esimeseks töös kasutatud meetodiks on XRD (röntgendifraktsioonanalüüs), millega on võimalik uurida materjalide kristallstruktuuri ja mineraalset koostist (Shepard 1970, 146–147). Kuna igal mineraalil on erinev keemiline koostis, siis eri mineraalidele vastab iseloomulik ja unikaalne röntgendifraktsiooni muster (Bunaciu et al. 2015, 295).

Kõigepealt korraldasin savide otsingu Narva jõe alamjooksu piirkonnas. Eesmärgiks oli leida võimalikult hea kvaliteediga savi Riigiküla asulakohtade lähedalt, mida saaks ka savinõude tegemisel kasutada. Selleks käisin läbi Narva jõe, Tõrvajõe ja Kudruküla oja kaldad, kust oleks võimalik leida maapinnal looduslikult paljanduvaid savisid või savikaid setteid. Savide leiukohtade vaheline distants pidi olema umbes 1 km. Põhjuseks oli potentsiaalne võimalus leida mineraloogilisi erinevusi savide vahel. Kaks kolmest savist paljandus Narva jõe, üks Tõrvajõe kaldalt.

Narva jõe kaldalt (joonis 2) leitud savi oli värvuselt hallikaspruun ja hästi vormitav ning pragunes vormimise ajal vähe. Tinglikult on savi tähistatud numbriga 1251. Seda

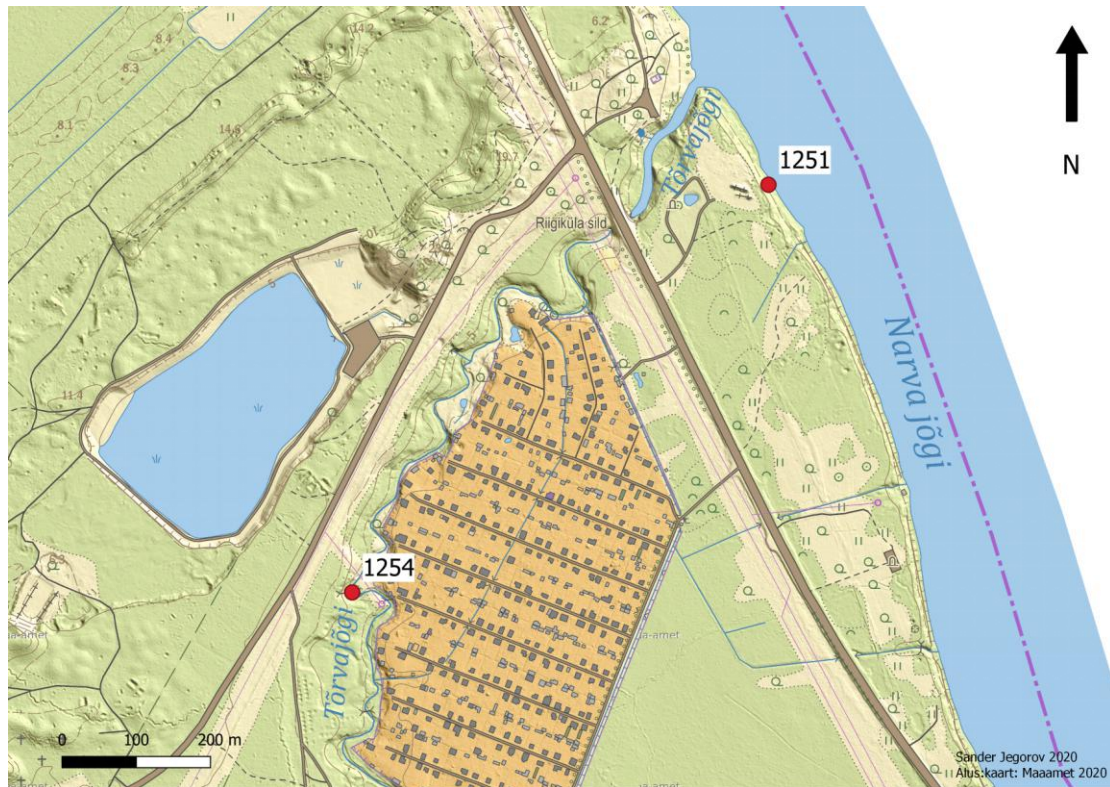
savi võib suure tõenäosusega olla kasutatud muistse keraamika valmistamisel, kuna paljand asub Riigiküla asulatest paarisaja meetri kaugusel. Kuni 1000 °C oli savi põletus väga hea, kuid pärast seda hakkas toimuma kokku sulamine ja amorfseks massiks muutumine. Helepruun värvus muutus tumepunaseks ja 1200 °C juures violetseks.

Teine savileiukoht oli Tõrvajõe muistses sängis (joonis 2). Tinglikult on tähistatud savi numbriga 1254. Savi oli värvuselt hallikas-sinine ja sisaldas visuaalsel vaatlusel mitmeid suuri mineraale nagu kvarts ja päevakivid. Saviproov 1254 oli nätskem, hoidis vormi paremini ja pragunes rohkem kui saviproov 1251. Pärast põlemist oli saviproov 1254 välimuselt üpriski sarnane 1251-ga. Nagu saviproov 1251, hakkab ka 1254 sulama 1000 °C ja muutuma 1200 °C juures amorfseks massiks .

Kolmas saviproov pärineb ka Narva jõe kaldalt, Kudruküla oja suudme lähedalt (joonis 3). Tinglikult on savi tähistatud numbriga 1253. Tegemist on suhteliselt “halva” savise settega, mis sisaldab rohkelt liiva. Saviproov 1253, lagunedes ka vähest vett kasutades pidevalt laiali. Sellegipoolest kasutasin savi 1253 analüüsides, et suurendada valimit. Savi on kergelt pruunikas ja sisaldab rohkelt silmaga nähtavaid peeneid kvartsiterasid. Pärast põletamist muutus savi küll tugevamaks, aga oli võrreldes teistega väga pude. Samas oli tegu saviga, mis jõudes kuumuseni 1200 °C, ei kaotanud oma struktuuri ega hakanud sulama. Selle põhjuseks võib olla suur kvartsisisaldus, kuna kvarts ei sula, vaid moondub veel 1200 °C temperatuuri juures.

Saviproovide põletuseks ettevalmistamisprotsess oli järgnev: vormisin savidest silindrikujulised proovid, mille tegin sama suurusega. Kirjutasin peale temperatuuri, mis kuumusel neid põletada ja andsin tingnumbrid, et savisid oleks võimalik pärast põletust eristada. Pärast seda kuivatati savisid umbes nädala jagu. Seejärel põletati kuumustel 600–1200 °C (joonis 4). Temperatuuri tõusuks määrasin 100 °C tunnis. Saviproovide XRD analüüsi homogeensete proovide saamiseks enne röntgenstruktuuri analüüsi peenestasin ja uhmerdasin proovid käsiuhmriga. Proovide mineraloogilise koostise määramiseks valmistasin orienteerimata pulberpreparaadid Al-alusele. Proovid mõõdeti Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas struktuur- ja

mikroanalüüsi tuumiklaboris Bruker D8 difraktomeetriga, kasutades Ni-filtreeritud CuK $\alpha$  kiirgust. Proovide difraktogrammid mõõdeti 3–70 °2 $\theta$  sammuga. Kvantitatiivse mineraalse koostise määramiseks kasutati programmi Siroquant-3.

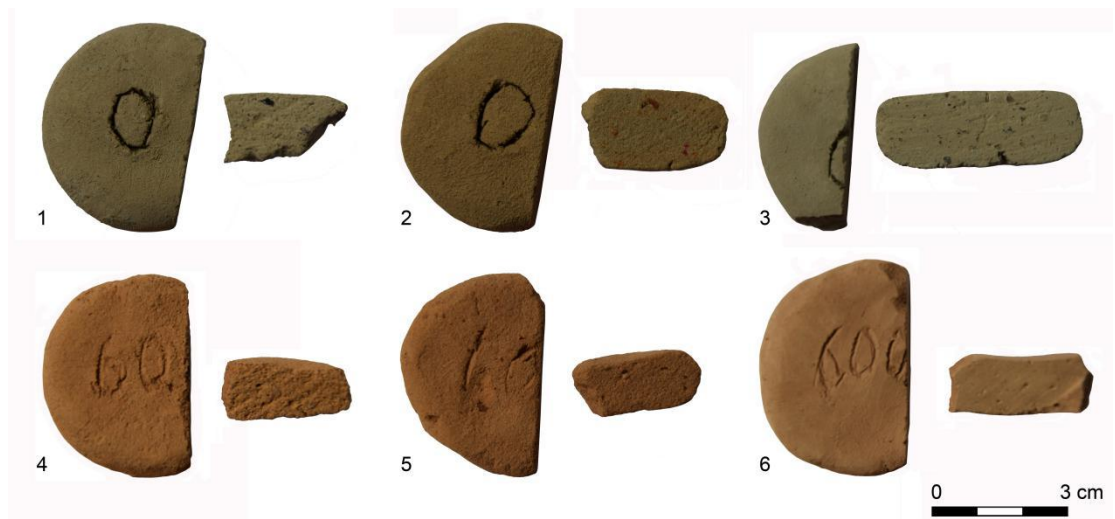


Joonis 2. Loodusliku savi 1251 ja 1254 leiukohad Tõrvajõe lähedal. Aluskaart: Maaamet; töötlus: Sander Jegorov.





Joonis 3. Loodusliku savi 1253 leiukoht Kudruküla oja lähedal Aluskaart: Maaamet; töötlus: Sander Jegorov.



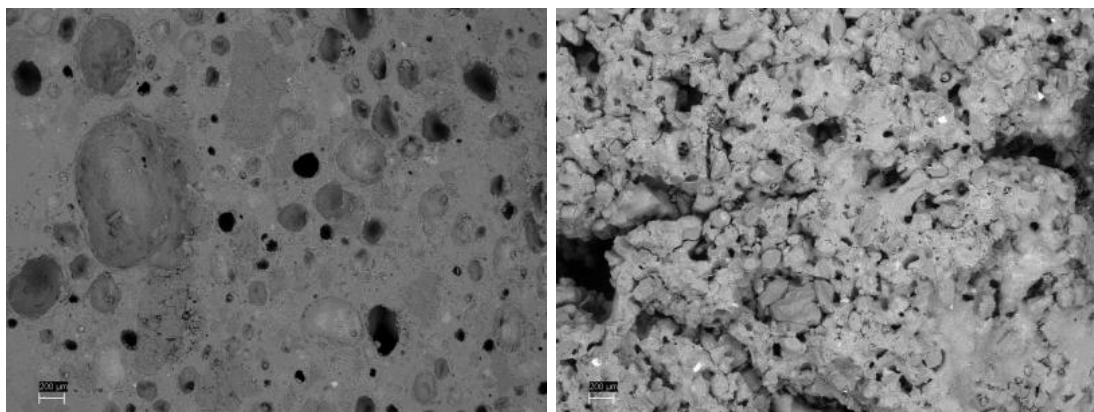
Joonis 4. Narva jõe alamjooksu alalt korjatud looduslikud savid (1–3), saviproovid põletatud 600 °C juures (4–6). Foto: Sander Jegorov / töötlus: Irina Khrustaleva

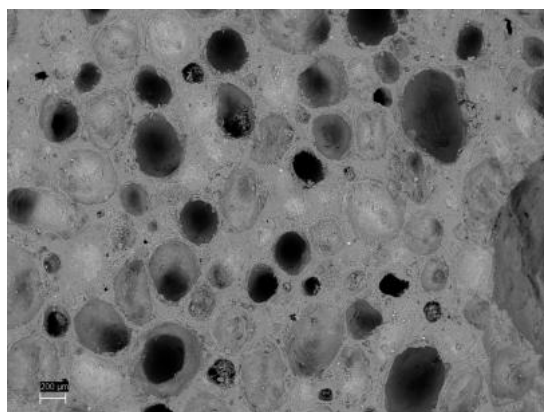
Savide, nagu ka neist tehtud keraamika mineraloogiline koostis, peaks olema määratud kohaliku geoloogilise struktuuri poolt, (Kalm et al. 1997, 29). Selle abil on võimalik eristada, kas looduslik savi ja keraamika tegemisel kasutatud savi pärinevad erinevatest kohtadest või mitte. Narva jõe alamjooksu ala kiviaege keraamika XRD uuringud osutavad, et piirkonna savidele on omane vähene savimineraalide hulk ja kõrge kvartsisisaldus (samas, 28). Apatiidi sisaldus näitab, et keraamika valmistamisel kasutatud savi pärineb tõenäoliselt Põhja-Eesti klindi lähedal (Kalm et al. 1997, 30). Kuna hematitiidi, gotiidi ja apatiidi osakaal on nii väike, siis on neid raske diffraktogrammil eristada (samas 23). Piirkondlikke sarnasusi on võimalik näha ka kvartsi ja päevakivide suhtest, kvartsi sisaldusest (%) ja poorsusest (%) (samas, 26). Illiit, illiit-smektiit, smektiit ja kloriit-vermikuliit on põletamise lõpufaasides tekkinud mineraalid, mille põhilised lähtematerjalid on vilgud ja amfiboolid (Kalm 1996, 385). Enamik savis leiduvaid mineraale peaksid hakkama muutuma umbes 1000 °C juures (samas, 392). Seda kinnitab ka käesolevas töös tehtud XRD analüüs, mis näitab muuhulgas kõrge temperatuuri K-päevakivi tekkimist. Savimineraalid, nagu illiit, kaotavad vett ja OH ioone, mis annavad võimaluse vilgumineraalide tekkeks (Kalm 1996, 392). Mineraalid, mis muutuvad 550 °C ja 700 °C vahel on kvarts, albiit ja ortoklass (samas, 392). Apatiit, kaltsiit ja vollastoniit on stabiilsed kuni 800–820 °C ning pärast seda lagunevad täielikult (samas, 392).

Temperatuur - saviproov	Kva. %	Ort. M%	San. K%	Pla. M%	Pla. K%	Amf. %	Klo. %	Kao. %	Ill. Vi%	Ver. %	Hem. %	Spi. %
0-1251	41	22,4	–	19,9	–	3,7	1,9	2,9	8,2	–	–	–
600-1251	45,3	22,4	–	19,3	–	3,7	–	–	8,3	1	–	–
700-1251	45,9	23,2	–	18,1	–	3,1	–	–	9	0,7	–	–
800-1251	44,6	21,5	–	19,2	–	2,7	–	–	11,5	0,3	–	–
900-1251	48,7	10,5	9,5	5,6	16,3	4	–	–	4,1	–	1,2	–
1000-1251	49	–	17,1	–	24,8	–	–	–	–	–	7,6	1,5
1100-1251	46,8	–	12,1	–	28,3	–	–	–	–	–	8,1	4,4
1200-1251	65,2	–	–	–	15,5	–	–	–	–	–	12,2	7
0-1253	64,1	12,9	–	11,2	–	0,8	3,8	4,4	2,7	–	–	–
600-1253	65	19,9	–	9	–	1,4	–	–	4,5	3	–	–
700-1253	70,6	12,9	–	10,9	–	1,1	–	–	4,4	–	0,9	–

800-1253	71	15	–	8,4	–	1,2	–	–	3,2	–	1,2	–
900-1253	71	12,6	2,5	7,7	4,5	1,5	–	–	4	–	1,7	–
1000-1253	71,1	13,2	4	–	6,6	–	–	–	–	–	5,1	0,3
1100-1253	73,5	–	9	–	10,3	–	–	–	–	–	7,2	0,4
1200-1253	83,7	–	–	–	8,4	–	–	–	–	–	7,3	0,6
0-1254	38,5	18,3	–	21,5	–	3,2	4	4,3	10,2	–	–	–
600-1254	36,3	25,4	–	16,1	–	2,6	–	–	13,7	5,8	–	–
700-1254	36,8	23	–	17,1	–	2,4	–	–	17,9	1,4	1,4	–
800-1254	41,9	28,8	–	16,6	–	1,4	–	–	10,4	–	0,9	–
900-1254	42,8	22,6	2,9	10	6,4	2,8	–	–	11,5	–	1	–
1000-1254	42,2	–	24,4	9,5	11,7	–	–	–	–	–	9,4	2,8
1100-1254	47,7	–	18,6	–	17,1	–	–	–	–	–	11,8	2,8
1200-1254	68,4	–	–	–	6,9	–	–	–	–	–	19	5,7

Tabel 1: XRD tulemused kõigist põletatud savidest. Kva. = Kvarts; Ort. K = Ortoklass, kõrge temp. K-päevakivi; San. M = Sanidiin, madala temp. K-päevakivi; Pla. M = Plagioklass, madala temp N-päevakivi; Pla. K = Plagioklass, kõrge temp N-päevakivi; Amf. = Amfibool; Klo. = Kloriit; Kao. = Kaoliniit; Ill. Vi = Illiit/Vilgud; Ver. = Vermikuliit; Hem. = Hematiit; Spi. = Spinell.





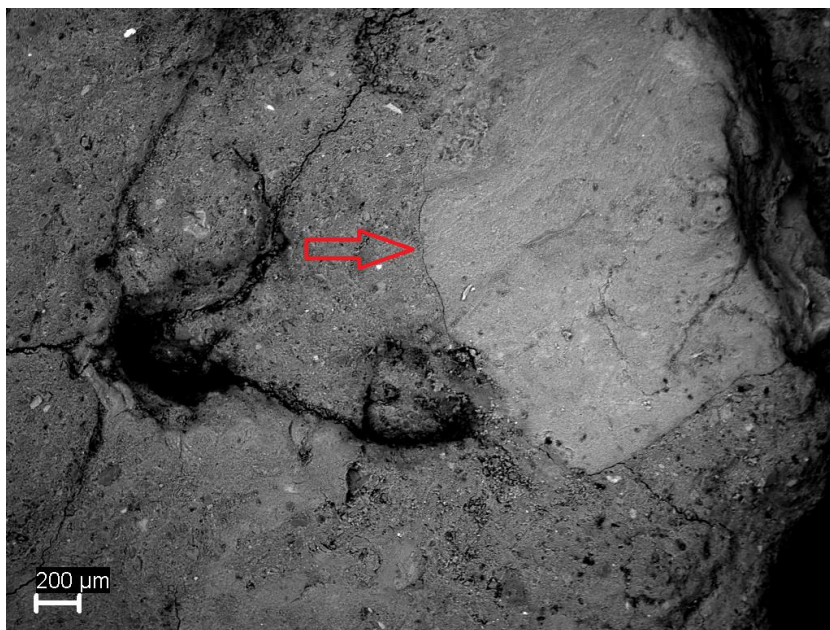
Joonis 5. Savid 1251, 1253 ja 1254 põletatud 1200 °C juures, 200 μm suurendusega. Foto SEM-EDS (BDS), Sander Jegorov.

XRD-ga saadud tulemustest on näha, kuidas eri temperatuuride juures toimuvad mineraloogilised muutused on olnud üsna suured (tabel 1). Mitmed mineraalid kaovad ja nende asemele tekivad uued. Kõige rohkem esineb saviproovide mineraloogilises koostises kvartsi. Kvartsi sisaldus on toorsavil 1251 41%, 1253 64,1% ja 1254 38,5%. 1200 °C juures küündis aga see kõigil savidel juba üle 60%, saviproovil 1253 on see lausa 83,7%. Tõenäoliselt toimus kvartsi osakaalu suurenemine teiste mineraalide kadumise arvelt. Kõigis proovides esineb ka üsna rohkelt K-päevakivi. Saviproovis 1251 oli K-päevakivi sisaldus toorsavina 22,4%, saviproovis 1253 12,9% ja saviproovis 1254 18,3%. Saviproovides 1251 ja 1254 on 900 °C põletuse juures näha muutust madala temperatuuriga K-päevakivist (mikroliin ja/või ortoklass) kõrge temperatuuriga K-päevakiviks (sanidiin). Saviproovis 1253 toimus see 1000 °C juures. Sanidiini sisaldus on saviproovides 1251 ja 1254 kõrgeim 1000 °C juures, jäädes vastavalt 17,1% ja 24,4%. Kõrge temperatuuri K-päevakivi kadus kõigist saviproovidest 1200 °C juures. Ka plagioklasside ehk N-päevakivide osakaal on üsna suur, jäädes saviproovides 1251 ja 1254 toorsavil kuskil 20% piirile. 900 °C juures on näha madala temperatuuri N-päevakivi aeglast kadumist, just nagu K-päevakivi puhul. Samamoodi toimub ka 900 °C juures üleminek kõrge temperatuuri N-päevakiviks. Amfiboolide tase on keskmiselt üsna madal, näiteks saviproovil 1251 3,4%. Savimineraalidest esineb uuritud savis illiiti, illiit-smektiiti (I-S), kaoliniiti, vermikuliiti ja kloriiti. Seda kinnitab ka Kalmu et al. (1997) uuringus öeldu: “Narva piirkonna asulakohtade savinõukildude XRD on andnud tulemuseks vähese

savimineraalide osakaalu ja kõrge kvartsisisalduse.” Kloriiti esineb põletamata savis väga vähesel määral. Saviproovis 1251 1.8%, saviproovis 1253 3.8% ja saviproovis 1254 4%. Kloriidi sisaldus on peaaegu võrdne kaoliniidi osakaaluga Illiidi, I-S ja vilkude osakaal on kõige suurem, jäädes toorsaviproovis 1251 8% ja saviproovis 1254 10.2% peale. Saviproovis 1253 on väike osakaal illiidil, I-S ja vilkudel, jäädes 2.7% peale, mis siiski näitab, et tegemist on savika settega. Illiidi osakaal hakkab savides 1251 ja 1254 kasvama temperatuuri suurenedes, jõudes välja suurima osakaaluni 700–800 °C ja kadudes 1000 °C juures. Põletamata savidel on kaoliniiti väga väikses koguses, jäädes saviproovidel 1251 ja 1254 1.9% ja 4% peale ja 1253 3.8%. Vermikuliidi osakaal jääb ka väiksemapoolseks, toorsaviproovis 1251 on see algselt 1%, proovis 1253 3%, ja proovis 1254 algselt 5.8%. Vermikuliit tekib kõigil savidel 600°C juures, kuid kestab kauem saviproovides 1251 ja 1254. Hematiiti toorsavides pole, kuid saavutades kõrgemaid temperatuure, tõuseb osakaal kuskil 12% peale saviproovides 1251 ja 1254 ja saviproovis 1253 7.3% peale. Saviproovis 1251 on hematiit tekkinud alates 900 °C ja teistel 700 °C juures. Hematiit tekib teiste Fe sisaldavate mineraalide kadumisel kuumutamisel (peamiselt savimineraalid). Olles tekkinud kõrgematel temperatuuridel, võib see seletada ka SEM-iga hiljem vaadatud šamoti kõrget rauasisaldust, kuna šamotti on tõenäoliselt vähemalt 2 korda kuumutatud. Spinelle algselt ei esine, kuid 1000 °C juures hakkavad need kõigis saviproovides tekkima. Saviproovis 1251 on spinellide osakaal 1000 °C juures 1,5%, saviproovis 1253 esineb see jäljena (alla 0,5%) ja saviproovis 1254 2,8%. Lõpuks peab mainima saviproovides 1200 °C juures toimuvat protsessi, kus mineraalide struktuurid hakkavad lagunema ja tekib amorfne faas (struktuur pole korrastunud, omab kaugkorrapära). Savimineraalide ja päevakivide arvel tekib sellistel temperatuuridel tüüpiliselt räni klaas. Faasi muutuse käigus toimub ruumala muutus, mis väljendub tühimikena proovis. Kuna amorfne faas ei oma korrastatud kristalstruktuuri ei ole seda võimalik määrata XRD-ga. SEM-iga oli savides võimalik tuvastada mineraale, mida XRD ei võimaldanud, kuna nende sisaldused olid madalad (alla XRD määramise piiri). Mõneks näiteks, mida SEM-iga vaadates esines, võib tuua näiteks apatiidi, ilmeniidi, Ca päevakivi ja tsirkooni (joonis 5).

### 2.3. Narva jõe alamjooksu piirkonna kiviaegse keraamika savimaatriksi ja šamoti võrdlus

Teiseks töös kasutatud meetodiks on SEM-EDS, (skanneeriv elektronmikroskoop energiat hajutava spektroskoobiga). SEM-i tööpõhimõte on elektronide suunamine kiirena objektile, mille tagajärjel saab masin elektrondetektoriga sekundaarelektronide ja tagasipeegeldunud elektronide signaali. Selle funktsiooni abil on võimalik luua pilt ja näha proovi keemilist koostist (Mohammed, Abdullah 2018, 4). SEM-i kasutati käesolevas töös kiviaegse keraamika savimaatriksi ja šamoti keemilise koostise määramiseks ning mikroskoopiliste piltide tegemiseks. SEM analüüside jaoks lõigati savinõukildudest tükk, mille pind oleks sile. Analüüsimiseks kasutati Tartu Ülikooli ZEISS EVO 15MA mikroskoopi. Proove uuriti madalvaakumis, katmata kujul. Mõõtmisteks kasutati tagasihajunud elektronide (*Backscattered Electron* – BSE) režiimi ja mineraalide ja šamoti keemiline koostis määrati energiadiispersiivse (EDS) detektorsüsteemiga Oxford X-Max. Keemilise koostise uurimise puhul tegin elemendid ümber oksiidideks, et oleks võimalik võrrelda Holmqvist et al. (2018) andmetega. Pildid tehti 200 µm, vajadusel 100 µm suurendusega.



Joonis 6. Šamotitükk Vasa asulakoha nõorkeraamikas esinev šamott, eristatud heledamana tumedamast savimassist piirjoonega TÕ 2728: 53. Foto: SEM (BDS), Sander Jegorov.

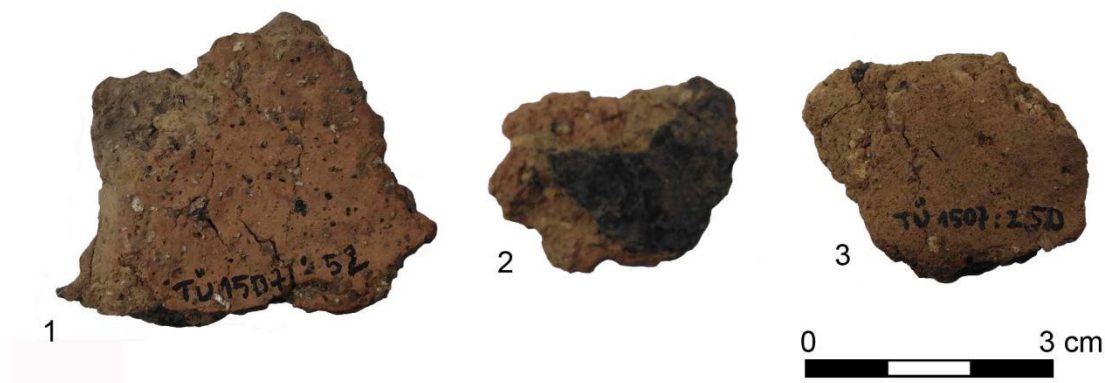


Kiviaegsete savinõukildude hulgast valisin kolm tüüpi, mida analüüsida – nendeks olid narva, kamm- ja nöörikeramika. Savinõukildudes esinev šamott oli savimaatriksis nähtav üsna väiksete tükkidena, mille suurus jäi enamasti alla 0,1 cm. Need on suhteliselt väikesed võrreldes Lommi III asulakoha keramikaga, kus šamotitükkide suurus oli maksimaalselt isegi 0,7–0,8 cm (Kriiska 1996, 376). Suurim šamotitükk narva- ja kammkeramika savimaatriksis jäi alla 0,1 cm. Nöörikeramika kildudest oli üks tükk umbes 0,24 cm suurune (joonis 6), mis eristus savimaatriksis intensiivse punase värvuse järgi. Šamoti kogus uuritud savinõukildudes oli üsna väike, kõige rohkem esines seda nöörikeramikas.



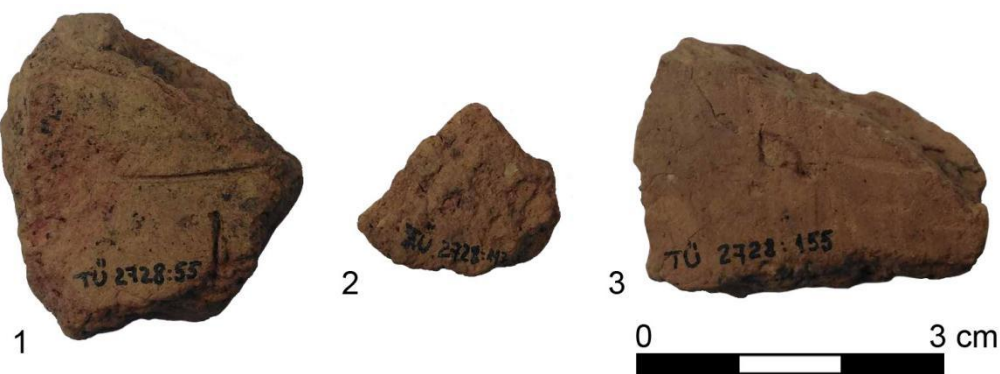
Joonis 7. Uuritud narva keraamika killud (1–3). (Riigiküla VI, TÜ 2798:969, 1015, 1894.)

Fotod: Sander Jegorov / töötlus: Irina Khrustaleva



Joonis 8. Uuritud kammkeramika killud. (1–3). (Riigiküla II, TÜ 1507: 52, 120, 250.) Fotod:

Sander Jegorov / töötlus: Irina Khrustaleva



Joonis 9. Uuritud nöökeraamika killud. (1–3). (Vasa, TÜ 2728: 55, 112, 155) Fotod: Sander Jegorov / töötlus: Irina Khrustaleva

Narva keraamika killud olid kõik väga sarnased (joonis 7). Savi vormimismassi lisandina on kasutatud mingit orgaanilist materjali ja väheses koguses šamotti. Savimassi sees on näha orgaanika väljapõlemisjälgi. Pinnad on silutud ja vaid ühel killul TÜ 2798: 1894, esines ornament. Kammkeraamika killud on üksteisest natuke erinevamad (joonis 8). Kõikide kildude vormimismassilisandina esineb jämedat kivipurdu. Savinõukild TÜ 1507: 120 eristub teistest sisepinna mustalt värvilt, mille puhul on tõenäoliselt tegemist kõrbekihiga. Kammkeraamika killu TÜ 1507: 250, välisküljel on lohk. Nöörkeraamika kildude savi vormimismassilisandina on kasutatud orgaanilist materjali ja šamotti (joonis 9). Savinõudekildude sisepinnal on näha väljapõlenud orgaanika (tõenäoliselt taimne materjal) jälgi (nt kild TÜ 2728: 55). Kõik killud on silutud nii välis- kui ka siseküljelt, ornament ei esinenud.

Tüüp ja fondinumber	Na <sub>2</sub> O%	MgO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	K <sub>2</sub> O%	CaO%	TiO <sub>2</sub> %	FeO%
Narva keraamika TÜ 2798:969 Savimaatriks	0,98	2,7	17,7	53,2	4,8	4,5	3,4	1,2	11,1
Narva keraamika TÜ 2798:969	1,3	3,1	17,6	47	5	4,5	2,9	1,8	15,5



Šamott									
Narva keraamika TŪ 2798: 1015 Savimaatriks	0,81	3,3	19,7	54,9	3,5	3,6	2,8	1,3	9,8
Narva keraamika TŪ 2798: 1015 Šamott	0,87	3,4	20,6	53,4	4,4	3,4	3	1	9,4
Narva keraamika TŪ 2798: 1894 Savimaatriks	1,7	2,6	18,9	54,3	3,5	4,3	3,1	1,3	9,5
Narva keraamika TŪ 2798: 1894 Šamott	1,2	2,3	16,5	52,4	4	4,2	2,9	1,2	13,6
Kammkeraami ka TŪ 1507:52 Savimaatriks	1,2	1,7	18,1	43,4	11,6	4	6	1,3	11,8
Kammkeraami ka TŪ 1507:52 Šamott	–	5,9	17,1	40,3	4,1	6,6	2,6	3	20,4
Kammkeraami ka TŪ 1507:120 Savimaatriks	0,9	2,3	18,2	47,4	4,7	4,9	2,6	1,2	15
Kammkeraami ka TŪ 1507:120 Šamott	0,9	2,2	16,6	37,1	4,7	4,2	2,6	1,3	28,4
Kammkeraami ka TŪ 1507:250 Savimaatriks	0,8	2,4	16,6	56,8	2,2	5	2	1,2	12,9
Kammkeraami									

ka TŮ 1507:250 Šamott	1,3	1,9	16,4	50,3	3	4,3	2,3	1,1	17,8
Nöörkeraamik a TŮ 2728:55 Savimaatriks	1,2	3	19,3	56,1	1,8	4	2	1,2	10,1
Nöörkeraamik a TŮ 2728:55 Šamott	0,9	3,1	18,1	45,1	2,1	4,2	2,3	1,3	22,8
Nöörkeraamik a TŮ 2728:112 Savimaatriks	0,7	2,6	20,1	58,3	1,6	4,2	1,7	1	9,7
Nöörkeraamik a TŮ 2728:112 Šamott	0,6	2,8	19,6	57,9	1,9	5	1,5	1	9,7
Nöörkeraamik a TŮ 2728:155 Savimaatriks	0,4	1,5	20,7	54,7	2,4	7,2	1,9	2	9
Nöörkeraamik a TŮ 2728:155 Šamott	1,3	2,1	15,3	53,6	2,3	5,3	2	1,1	17,3

Tabel 2: SEM-EDSiga saadud kiviaegse keraamika savimaatriksi ja šamoti keemilise koostise keskmised tulemused oksiididena.

Narva keraamika savimaatriksi ja šamoti keemilises koostises on nii eri- kui ka sarnasjooni (tabel 2). Narva keraamika kild TŮ 2798: 969 suure osa esinevate oksiidide väärtused on sarnased, kõikides kuni 0,6% võrra. Erinevuseks on aga SiO<sub>2</sub> – 6,2% ja FeO väärtuste vahe – 4,4%. Narva keraamika killul TŮ 2798: 1015 on kõik oksiidide väärtused peaaegu võrdsed. Seetõttu pole tõenäoliselt tegu šamotiga. Narva keraamika killu TŮ 2798: 1894 FeO vahe on 4,1%. Väike erinevus on ka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,4%) ja SiO<sub>2</sub> (1,9%) osakaalus. Võrreldes tulemusi Holmqvist et al. (2018) tööga (table 3),

on näha, et savimaatriksi oksiidide väärtused on üsna erinevad. Sarnasusi on kõige rohkem Kirde-Eesti rühmaga, kuid sealgi on suured vahed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{CaO}$  osakaalus. Šamoti koostise võrdluses Narva keraamika kild TÕ 2798: 1894 on üsna sarnane Perkiöst, Kõpu I, Ruhnu Valgist ja Narva-Jõesuu I pärit šamotiga, kuid killud erinevad siiski  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja  $\text{P}_2\text{O}_5$  osakaalu poolest, mis on 3 ja 4% vastavalt.

Kammkeraamika savimaatriksis ja šamotis näha teistsuguseid tulemusi võrreldes narva keraamikaga. Kammkeraamikakillus TÕ 1507: 52 on oksiidide osakaalu vahed järgnevad:  $\text{MgO}$  (4,2%),  $\text{SiO}_2$  (3,1%),  $\text{K}_2\text{O}$  (2,6%) ja  $\text{CaO}$  (3,4%). Kõige iseäralikum on  $\text{P}_2\text{O}_5$  osakaalu vahe, 7,5%, mida üheski teises savinõukillus ei esine. Kammkeraamika TÕ 1507: 120 on märgatavaimad erinevused jällegi  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{FeO}$  koostistes, milleks on 10,3% ja 13,4% vastavalt. 1,6% vahe on ka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  väärtusel. Kammkeraamika killus TÕ 1507: 250 on näha muutusi  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{FeO}$  väärtuste puhul, milleks on vastavalt 6,5% ja 4,9%. Kammkeraamika savimaatriksi ja šamotivahelised erinevused on märkimisväärselt suured ning on potentsiaali, et kõigi kildude puhul on tegemist mõnelt teiselt alalt toodud šamoti või savimassiga. Võrreldes kammkeraamika savimaatriksi tulemusi Holmqvist et al. (2018), siis on näha märgatavaid erinevusi peaaegu kõikide savimaatriksi oksiidide osakaalu vahel. Sellest võib järeldada, et kammkeraamika tegemisel on kasutatud teisi savisid, kui nõorkeraamika jaoks. Kammkeraamika kildude TÕ 1507: 52 ja 120 šamoti koostise vahel sarnasused puuduvad. Kammkeraamika killus TÕ 1507: 250 šamoti oksiidide väärtus tuleb Perkiö grupile üsna lähedale, kuid üle 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osakaal on liiga suur.

Nõorkeraamikas on jällegi näha sarnasust  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{FeO}$  osakaalu erinevuses. Nõorkeraamika killus TÕ 2728: 55  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{FeO}$  vahe on vastavalt 11% ja 12,7%. Nõorkeraamika killus TÕ 2728: 112 puudusid erinevused kõikide oksiidide väärtustes. Tegu on tõenäoliselt sarnase juhtumiga nagu Narva keraamika killus TÕ 2798: 1015. Savinõukillus TÕ 2728: 155 on näha suuremaid vahesid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osakaalus, 5,2%. Muutus on ka  $\text{FeO}$  osakaalus, 8,3%. Võrreldes nõorkeraamika savimaatriksi väärtusi Holmqvist et al. (2018) tööga, on nõorkeraamika killu TÕ 2728: 55 väärtused väga sarnased grupiga, mille killud on Soome rannikualalt. Nõorkeraamika kild TÕ 2728: 112 savimaatriksis ja šamotis on näha suurt sarnasust Kirde-Eesti rühmaga. Nõorkeraamika killu TÕ 2728: 155 savimaatriks on koostiselt sarnane Soome rannikuala keraamikaga, kuid erineb pea 3%  $\text{MgO}$  ja  $\text{K}_2\text{O}$  väärtustelt. Šamoti

võrdlusest on näha nõorkeraamika killu TÕ 2728: 55 puhul suurt sarnasust rühmale, mis võib viidata šamoti pärinevusele Kankarest või Veibrist. Nõorkeraamika killus TÕ 2728: 155 on šamoti koostises kõige rohkem sarnasusi Perkiõ, Kõpu I, Ruhnu Valgi ja Narva-Jõesuu I rühmale, kuid erinevused on siiski  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja  $\text{SiO}_2$  osakaalus.

### 3. Arutelu

XRD-ga saadud tulemused annavad ülevaate sellest, millised mineraloogilised muutused on põletuse käigus savis toimunud. On näha osade mineraalide kadumist teatud temperatuuridel ja uute tekkimist nende asemele. Nii palju kui võimalik, võrreldi tulemusi Kalm et al. (1997) tööga, millest oli näha mõningate mineraalide sarnasust. Võrdluseks kasutasin saviproove 1251 ja 1254, kuna need oleksid keraamika valmistamiseks sobilikud, savi 1253 aga mitte. Esimese sarnasuseks kahe töö vahel on savimineraalide osakaalud. Käesolevas töös saadud savimineraalide koguväärtuseks on 700 °C juures põletatud savil 1254 21%. Kalm et al. (1997) töös on ühel Narva Joaoru kammkeraamikakillul savimineraalide osakaaluks 19 % (Kalm et al. 1997; tabel 1). Savimineraale eraldi vaadates on näha, kuidas illiidi ja I-S osakaal on mõlemas töös üsna sarnane, olles saviproovil 1254 17 % ja samal Narva Joaoru kammkeraamikakillul 15%. Teise sarnasusena saab tuua madala hematitiidi osakaalu, mis näiteks saviproovi 1251 puhul on 900 °C juures 1.2%. Saviproovil 1254 aga 700 ja 800 °C juures vastavalt 1.2 ja 0.9 %. Kalm et al. (1997) töös on samuti näha, kuidas hematitiidi osakaal jääb enamikel savinõukildudel 1–2 % vahele. Päevakivide osakaal on veel üks võrreldav sarnasus kahe uuringu tulemustes. Arvestades nii K- kui ka N-päevakivi, jääb nende osakaal savidel 1251 ja 1254 umbes 40% peale. Sama tulemust on näha ka kahel Lommi III ja Riigiküla III kammkeraamika killul, kus mõlema proovi päevakivide osakaal on 40%. Ühe Lommi III ja Narva Joaoru kammkeraamika valmistamisel on kasutatud savisid, mis olid üsna sarnased savide 1251 ja 1254-ga. Ühegi teise keraamikatüübiga sarnast korrelatsiooni Kalm et al. (1997) töös kasutatud kiviaegsete savinõudega näha pole. Kitsaskohaks jääb siinpuhul see, et mõlemas töös on saadud natuke erinevaid tulemusi, nimelt Kalm et al. (1997) töös korjati suuremad mineraalide nagu kvarts ja päevakivid välja, mida käesolevas bakalaureusetöös ei tehtud.

SEM-iga analüüsisin 9 savinõukildu, millest kuues esines erinevus šamotis ja savimassis. Savi põhimassi oksiidide väärtused on keraamikatüübiti väga sarnased, kuid erinevused esinesid kõikide savinõutüüpide savimaatriksi SiO<sub>2</sub> ja FeO sisaldustes. Narva keraamika ränidioksiidi osakaal jääb 53 või 54% vahele, kammkeraamikas keskmiselt 49,2% ja nõorkeraamikas keskmiselt 56,4%. Selle tõttu on narva

keraamika ja nõorkeraamika savinõud tõenäoliselt tehtud keemilise koostise poolest sarnasest savist, kammkeraamika aga kvartsivaesemast.

Savimassi ja šamoti vahelisest võrdlusest näeb, et peamiseks tendentsiks on raudoksiidi väärtuse tõus. Kõrge FeO tase on tõenäoliselt põhjustatud šamoti teisekordsest põletamisest, pärast mida šamoti raudoksiidi koostis tõuseb. FeO tõusu on näha ka XRD analüüsi puhul, kus hematitiidi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) osakaal suureneb, mida kõrgemaks temperatuur läheb. Järelikult võib väita, et šamoti üheks kindlakstegemise tunnuseks on kõrge FeO osakaal. Sellega sai kinnitust, et narva keraamika killus TÜ 2798: 1015 ja nõorkeraamika killus TÜ 2728: 112 šamotina uuritud tüki puhul pole tegemist šamotiga, kuna FeO osakaal on mõlemal ühesugune. Kuna ka teiste oksiidide osakaal on nende savinõukildude puhul sama, siis kinnitab see seda seisukohta veelgi. Teine suurem erinevus, mis esines enamikel savinõukildudel savimassi ja šamoti vahel, oli  $\text{SiO}_2$  osakaalu muutus. Peaaegu kõigil savinõukildudel šamoti  $\text{SiO}_2$  osakaal on väiksem võrreldes savimaatriksiga. Kuna ränidioksiid esineb kvartsis, mis ei põle ära isegi 1200 °C juures välja (tabel 1), siis  $\text{SiO}_2$  erinevuse järgi vähemalt viies savinõukillus (TÜ 2798: 969, TÜ 1507: 52, TÜ 1507: 120, TÜ 1507: 250 ja TÜ 2728: 55) esinev šamott on teisest (mujalt pärit) savist kui nende kildude savimaatriks. Peale  $\text{SiO}_2$  erinevuse on mõnel savinõukillul savimaatriksis ja šamotis erinevused teistes oksiidides. Narva keraamika killul TÜ 2798: 969 on  $\text{SiO}_2$  osakaal põhiliseks otsustuskohaks, miks šamott on toodud mujalt. Võrreldes teiste oksiididega, mis samas savinõukillus esinevad, on  $\text{SiO}_2$  osakaalus ainuke erinevus. Seetõttu võib tegu olla šamotiga, mis on tehtud mujalt pärinevast savist. Kammkeraamika killul TÜ 1507: 52 on suuremad erinevused on  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (mis võib tuleneda luude kasutamisest savi vormimismassi lisandina),  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{CaO}$  osakaalus. Selle savinõukillu puhul võib üsna suure kindlusega öelda, et šamott pole tehtud Narva jõe alamjooksu piirkonnas esinevatest savidest. Kammkeraamika killul TÜ 1507: 120 on peamine erinevus  $\text{SiO}_2$  (10,3%), kuid ka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,6%) osakaalus. Ka selles savinõukillus esineva šamoti kohta võib arvata, et see on tehtud mujalt pärinevast savist, kuna 10,3%  $\text{SiO}_2$  erinevus on niivõrd suur. Kammkeraamika kild TÜ 1507: 250 on võrreldes teiste kammkeraamika kildudega natuke erandlik, kuna ainukeseks tuvastatavaks erinevuseks on  $\text{SiO}_2$  osakaal. Suur erinevus kvartsi osakaalus osutab aga, et ka selle šamoti tegemisel kasutatud savi ei pärine tõenäoliselt Narva jõe alamjooksu piirkonnast. Nõorkeraamika killu TÜ 2728: 55 šamott erineb savimaatriksist jällegi

vaid  $\text{SiO}_2$  sisalduse poolest. Järelikult ka selle šamoti tegemiseks on tõenäoliselt kasutatud savi, mis tõenäoliselt ei pärine Narva jõe alamjooksu piirkonnast. Nöörkeraamika killu TÕ 2728: 155 šamotis on teistsugune erinevus võrreldes enamikega. Nimelt ainuke oksiid, mis erineb märgataval määral, on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja vähesemal ka  $\text{CaO}$ . Tõenäoliselt šamoti savi ei pärine ka sellel killul Narva jõe alamjooksu piirkonnast. Ainukeseks erandiks on narva keraamika kild TÕ 2798: 1894, mille puhul on näha ainult  $\text{FeO}$  osakaalu suurenemist. Selle põhjal võib väita, et tegu on šamotiga, mis on valmistatud Narva jõe alamjooksu piirkonnas esinevatest savidest.

Võrreldes tulemusi Holmqvist et al. (2018) tööga on selgelt näha, kuidas esineb sarnasusi pea kõikide keraamikatüüpide oksiidide väärtustes. Erinevused on aga  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osakaalus, mis ei korreleerunud Holmqvist et al. (2018) omadega. Nöörkeraamika killu TÕ 2728: 112 savimaatriksi keemiline koostis on väga sarnane Holmqvist et al. (2018) Kirde-Eesti keraamika rühmaga. Sellest võib järeldada, et savinõukild on tõesti Kirde-Eestis kohapeal tehtud. Nöörkeraamika killu TÕ 2728: 55 savimaatriksi keemiline koostis on sarnane Soome rannikuala keraamikale ja šamoti koostises on näha kindlat sarnasust Kankarest ja Veibrist pärit šamotiga. Teistes savinõukildudes esinevad väärtused on küll kohati väga sarnased, kuid osades oksiidides esines liiga suuri erinevusi, et neid oleks võimalik arvestada.

## 4. Kokkuvõte

Kiviaegne keraamika on leiumaterjal, mis pakub väga suurt uurimisvaldkonda veel pikaks ajaks. Tänapäeval on võimalik visuaalset vaatlust laiendada arheoloogias kasutatavate loodusteaduslike meetoditega, mis hõlmavad mitmesuguseid analüüse.

Käesoleva töö raames uuriti Narva jõe alamjooksu ala looduslike savide mineraloogilist koostist ja kiviaegse keraamika savimassi ja savi vormimismassis esineva šamoti keemilist koostist. XRD jaoks otsiti Narva jõe alamjooksu piirkonnast savisid, mida oleks võimalik kasutada keraamika valmistamiseks. SEM-i jaoks valiti välja Narva jõe alamjooksu alal paiknevate kiviaegsete asulakohtade savinõukillud, mille vormimismassi hulgas oli näha šamotti. Valimiks võeti 9 savinõukildu, neist 3 narva keraamika, 3 kammkeraamika ja 3 nõorkeraamika katket. Kombineeritud analüüs XRD ja SEM-iga andis tulemusi, mis võivad anda informatsiooni kiviaegse Eesti savinõude liikumise ja vahetamise osas.

XRD analüüside käigus selgus, et saviproovides leiduvad mineraalid muutuvad savisid erinevatel temperatuuridel kuumutades. Kõige arvukamalt esines saviproovides kvartsi, millele järgnesid päevakivid, savimineraalid jt. Kuumuse suurenedes hakkavad osad mineraalid kaduma, mis asendatakse nende kõrgtemperatuuri vastandite poolt. Samas on näha ka uute mineraalide teket ja nende osakaalu suurenemist kõrgematel temperatuuridel, nagu näiteks hematitiit ja spinellid. Savi sulamistemperatuuril 1200 °C juures on näha, kuidas osad mineraalid kaovad ja nende asemele tekib amorfne mass. Võrdluses Volli Kalm et al. (1997) tööga oli võimalik tuvastada nii mõnigi sarnasus saviproovide ja keraamika mineraloogilise koostise vahel. Vähemalt 1 kammkeraamika savinõukild Lommi III ja Narva Joaoru asulakohalt olid mineraloogilise koostise poolest sarnased bakalaureusetöös analüüsitud saviproovidele.

SEM-i analüüside käigus selgus, et enamik šamotitükkidest olid teistsuguse keemilise koostisega, kui savimaatriks. Esimeseks tendentsiks on FeO koostise erinevus šamotis, mis tõenäoliselt on seotud šamoti teise põletuskorraga. Kui FeO osakaal pole märgatavalt suurenenud, siis tõenäoliselt pole tegu šamotiga, vaid tõenäoliselt seda



visuaalselt meenutava looduslikus savis esineva klombiga. Teiseks tendentsiks on SiO<sub>2</sub> väärtuse muutumine. Savimaatriksi SiO<sub>2</sub> osakaal on kõigi savinõukildude puhul alati kõrgem kui šamotis. Paljude savinõukildude savimaatriksi ja šamoti vahel on näha väga suuri erinevusi. Narva keraamika killu TÕ 2798: 969, kammkeraamika kildude TÕ 1507: 52, TÕ 1507: 120, TÕ 1507: 250 ja nõorkeraamika killu TÕ 2728: 55 puhul on alust arvata, et šamott on savist, mis ei pärine Narva jõe alamjooksu piirkonnast. Erinevused osade savinõukildude savimaatriksi ja šamoti vahel on sedavõrd suured, et muud seletust on raske välja pakkuda. Narva keraamika kild TÕ 2798: 1894 puhul on näha muutust vaid FeO väärtuses, mis peaks tähendama, et šamott on kohapealsest savist. Võrdluses Holmqvist et al. (2018) tööga võib oletada, et ühe nõorkeraamika killu TÕ 2728: 55 šamoti savi pärineb kas Kankare või Veibri lähedalt. Nõorkeraamika killu TÕ 2728: 112 savimaatriksis oli sarnasus Kirde-Eesti rühmaga, mis osutab selle keraamika tegemisele Narva–Lauga piirkonnas.

## Kasutatud kirjandus

**Bunaciu, A, A., Gabriela, E., Aboul-Enei, Y, U & H. 2015.** X-Ray diffraction: instrumentation and applications. – Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45, 4, 289–299.

**Herbert, M, J., Smith, S, M. 2010.** Identifying grog in archaeological pottery. First Annual Reconstructive/Experimental Archaeology Conference (RE-ARC). – At Gastonia, NC, 1, 1–13.

**Holmqvist, E., Larsson, M, Å., Kriiska, A., Palonen, V., Pesonen, P., Mizohata, K., Kouki, P., Räisänen, J. 2018.** Tracing grog and pots to reveal neolithic Corded Ware Culture contacts in the Baltic Sea Region (SEM-EDS, PIXE). – Journal of Archaeological Science, 91, 78–90.

**Kalm, V. 1996.** X-ray diffraction analysis of neolithic ceramics: an example from the Narva area, south-eastern coast of the Gulf of Finland. – Eds. T.Hackens, S. Hicks V.Lang. (Journal of the European Network of Scientific and Technical Cooperation for Cultural Heritage PACT, 51). PACT Belgium, Rixensart, 385–396.

**Kalm, V., Kriiska, A., Aruväli, J. 1997.** Mineralogical analysis applied in provenance studies of Estonian neolithic pottery. – Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology, 46 (1), 16–34.

**Kleesment, A. ja Sinisalu, R. 2002.** Purdsetendite granulomeetrisest klassifikatsioonist. – Eesti Geoloogia Keskuse Bülletään, 10, 20-26.

**Korkeakoski-Väisänen, K. 1993.** On the Construction of Corded Ware and Cord Decoration. – Karhunhammas, 15, 15–23.

**Kriiska, A. 1996.** The neolithic pottery manufacturing technique of the lower course of the Narva river. – Eds. T. Hackens, S. Hicks V. Lang. (Journal of the European Network of Scientific and Technical Cooperation for Cultural Heritage PACT, 51). PACT Belgium, Rixensart, 373–384.

**Kriiska, A. 1999.** Formation and development of the stone age settlement at Riigiküla, Northeastern Estonia. – Eds. U. Miller, T. Hackens, V. Lang, A. Raukas & S. Hicks. (Journal of the European Network of Scientific and Technical Cooperation for Cultural Heritage PACT, 57). PACT Belgium, Rixensart,, 173–183.

**Kriiska, A. 2008.** Savinõude vormimismass: Keraamika uurimise võimalikkusest III. – Eds. L. Jaanits, V. Lang, J. Peets,. Loodus, inimene ja tehnoloogia, 2.

Interdistsiplinaarseid uurimusi arheoloogias. (Muinasaja teadus, 17). Tallinna Ülikooli arheoloogia osakond, Tartu Ülikooli ajaloo ja arheoloogia instituut, Tallinn, Tartu 17. 187–208.

**Kriiska, A., Gerasimov, V, D., Nordqvist, K., Lisitsyn, N, S., Sandell, S., Kholkina, A, M.** 2016. Stone age research in the Narva-Lauga Klint Bay Area in 2005-2014. – *Iskos*, 11, 101–115.

**Kriiska, A., Mäesalu, A., Selart, A., Põltsam-Jürjo, I., Piirimäe, P., Seppel, M., Andresen, A., Pajur, A., Tannberg, T.** 2017a. Eesti Ajalugu. Tallinn: Avita.

**Kriiska, A., Nordqvist, K., Gerasimov, V, D., Sandell, S.** 2015. Preliminary results of the research at corded ware sites in the Narva–Luga interfluvium, Estonian–Russian border area in 2008–2014. – *Archaeological Fieldwork in Estonia 2014*, 39–50.

**Kriiska, A., Nordqvist, K., Khrustaleva, I., Davydov, I., Johanson, K., Jonuks, T.** 2019. Vasa and Vepsküla: Late stone age and early metal age settlement sites in the lower course of the Narva river. – *Archaeological Fieldwork in Estonia 2018*, 39–46.

**Kriiska, A., Oras, E., Lõugas, L., Meadows, J., Lucquin, A., Craig, E, O.** 2017b. Late mesolithic Narva stage in Estonia: Pottery, settlement types and chronology. – *Estonian Journal of Archaeology*, 2017, 21,1, 52–86.

**Kriiska, A., Rappu, M.** 2008. Riigiküla II asulakoha 2006.–2007. aasta arheoloogiliste päästekaevamiste tulemused. In A. Kriiska (ed.) *Maal, linnas ja linnuses: Uurimusi Narva piirkonna ajaloost: 8–45*. Narva Muuseumi toimetised 8

**Kriiska, A., Rummi, P.** (1996). Keraamika uurimise võimalikkusest II. – *Stilus: Eesti Arheoloogiaseltsi Teated*, 6, 21–28.

**Lepland, A., Hang, T., Kihno, K., Sakson, M., Sandgren, P.** 1996. Holocene sea-level changes and environmental history in the Narva area, North-Eastern Estonia. – Eds. T. Hackens, S. Hicks V. Lang. (Journal of the European Network of Scientific and Technical Cooperation for Cultural Heritage PACT, 51). PACT Belgium, Rixensart, 314–358.

**Mohammed, A., Abdullah, A.** 2019. Scanning Electron Microscopy (SEM): A review. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*, 1–9.

**Parker, A., Rae, E, J.** 1998. *Environmental Interactions of Clays: Clays and the Environment*. University of Reading.

**Pirrus, E.** 1973. Mida teame sinisavist. – *Eesti Loodus* 11, 646–654.

- Pirrus, E., Tallinn, K.** 1993a. Savi – meie rikkus ja vaesus. – Eesti Loodus, 1993, 2, 40–42.
- Pirrus, E., Tallinn, K.** 1993b. Savi – meie rikkus ja vaesus 2. – Eesti Loodus, 1993, 3, 106–108.
- Pirrus, E., Tallinn, K.** 1993c. Savi – meie rikkus ja vaesus 3. – Eesti Loodus, 1993, 4, 155–157.
- Rosentau, A., Muru, M., Kriiska, A., Subetto, A. D., Vassiljev, J., Hang, T., Gerasimov, D., Nordqvist, K., Ludikova, A., Lõugas, L., Raig, H., Kihno, K., Aunap, R., Letyka, N.** 2013. Stone Age settlement and Holocene shore displacement in the Narva–Luga Klint Bay area, eastern Gulf of Finland. – Boreas, 42, 912–931.
- Ryabchuk, D. V., Sergeev, Y. A., Gerasimov, V. D., Kriiska, A., Nordqvist, K., Budanov, M. L., Kovaleva, A. O., Zhamoida, A. V., Anisimov, A. M., Terekhov, V. A.** 2019. New data on the postglacial development of Narva–Luga Klint Bay (Eastern Gulf of Finland): results of geoarchaeological research. – Journal of Coastal Conservation, 23, 727–746.
- Shepard, O. A.** (1971). Ceramics for archaeologist. Washington, D.C.: Carnegie Institution of Washington.
- Tallinn, K., Räägel, V., Kurik, E.** 1970. Joosu savileiukoht ja Devoni kivistised. – Eesti Loodus, 12, 739–741.
- Velde, B.** (ed.). 1995. Origin and mineralogy of clays: clays and the environment. New York, Springer.
- Öpik, A.** 1929. Tulekindlate savide otsimine ja uurimine. Tallinn: Kaubandus-tööstusministeeriumi mäeosakond, 3–21.

## Summary

### **Mineralogical and chemical analysis of clays and stone age pottery in the lower course of Narva river (SEM-EDS, XRD)**

The aim of this thesis was to analyse the chemical and mineralogical composition of Stone Age pottery in the lower course of Narva River. Mineralogical composition research was done with X-ray diffraction analysis (XRD) and chemical composition with scanning electron microscope (SEM). For XRD the main goal was to analyse the change in the minerals of natural clays with the increase in temperature. For SEM the objective was to see differences between the clay matrix and chamotte and if chamotte was produced in the same place as pottery.

XRD analysis was conducted on clays, which were collected from the banks of Narva river and Tõrvajõgi river. Clays were moulded into discs which were burned on temperatures ranging from 600–1200 °C. The clay samples were then crushed with pestle and mortar and put inside an Al-base. Afterwards the samples were analysed and results described.

SEM analysis was carried out on Narva, Comb and Corded ware. The main reason being that only those pottery types contain chamotte. Chamotte (possibly pottery in secondary use) is used in all previously mentioned pottery types as temper mixed with clay mass and other tempers such as organic mass.

XRD results held quite a few discoveries. The first being that minerals warped and burnt out with the changing temperature. Minerals such as low temperature K-feldspars burnt out at about 900 °C after what they were replaced by their high temperature counterparts. It was found out that new minerals also start forming in the clay mass, hematite and spinels being the prime examples. The results were also compared to work by Kalm et al. (1997), which held some interesting results. Two sherds, one from Lommi III and the other from Narva Joaorg were quite similar in terms of mineralogical composition. It might be the case that those sherds of pottery were made from the same clays as used in paper at hand.

The first observation from SEM results was that each pottery type was made with different clays. For example Narva pottery had similar oxide values in clay matrix and so did other pottery types. Largest differences appear in the values of SiO<sub>2</sub> and FeO. The value of SiO<sub>2</sub> drops by quite a lot in chamotte and the value of FeO goes up instead. It was found out by the difference in SiO<sub>2</sub> and in some cases by other oxides too, that from 5 out of 9 sherds, the chamotte was made from different mass than the clay matrix. That may be the case when chamotte was made from clay that wasn't from the lower course of Narva river. The differences of the values were so vast in some cases that it couldn't go unnoticed. In one case it was found that chamotte in comparison to clay matrix had only a change in the value of FeO. That might be an example of chamotte being made in the lower course of Narva river, since higher FeO value was found to be the indicator of chamotte. It was found out that from two of the analysed sherds chamotte had the same values as the clay matrix. That may be the result of analysed chamotte not being chamotte, because FeO value hadn't changed at all.

The topic at hand provided an interesting research and holds many more discoveries for the future. Hopefully this paper will provide some new insight on pottery production and movement in relation to differences in chemical composition of chamotte and in mineralogical analyses of pottery and clays.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Sander Jegorov,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose  
Narva jõe alamjooksu ala savide ja kiviaegse keraamika mineraloogiline ja keemiline  
analüüs (SEM-EDS, XRD),  
mille juhendajad on Aivar Kriiska ja Peeter Somelar,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi  
DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele  
kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi  
DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab  
autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning  
keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse  
kehtivuse lõppemiseni.

3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute  
intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Sander Jegorov*  
**10.05.2020**